

Rec'd PCT/PTO 10 DEC 2004

10/518105

PCT/JP 03/07354

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 6 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 8 1 1 2 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 8 1 1 2 7]

REC'D 25 JUL 2003

WIPO PCT

出 願 人 クラリアント ジャパン 株式会社
Applicant(s):

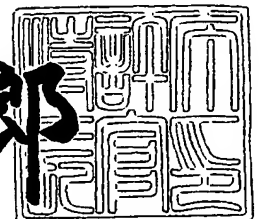
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 5 0 6 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 K02026
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/38
【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ
パン 株式会社内

【氏名】 秋山 靖

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ
パン 株式会社内

【氏名】 高野 祐輔

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ
パン 株式会社内

【氏名】 高橋 清久

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ
パン 株式会社内

【氏名】 洪 聖恩

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ
パン 株式会社内

【氏名】 岡安 哲雄

【特許出願人】

【識別番号】 397040605

【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108350

【弁理士】

【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

【識別番号】 100091948

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715406

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 現像欠陥防止プロセスおよびそれに用いる組成物****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 8 インチ以上の基板上にポジ型の化学増幅型フォトリソ膜を塗付形成する工程と、前記化学増幅型フォトリソ膜上に界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を塗布する工程と、前記化学増幅型フォトリソ膜を塗付形成する工程および前記現像欠陥防止用組成物を塗布する工程の少なくともいずれかの工程の後においてベークする工程と、前記化学増幅型フォトリソ膜を選択的に露光する工程と、前記化学増幅型フォトリソ膜を露光後ベークする工程と、前記化学増幅型フォトリソ膜の現像を行う工程とを含み、現像処理後の前記化学増幅型フォトリソ膜の膜厚の減少量を、現像欠陥防止用組成物を塗付しない場合に比べて更に $100\text{ \AA} \sim 600\text{ \AA}$ 大きくするレジストパターンの形成方法であって、前記界面活性剤が、(1) $C_4 \sim C_{15}$ のパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩または $C_1 \sim C_4$ のアルカノールアミン塩、(2) $C_4 \sim C_{10}$ のパーフルオロアルキルスルホン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩または $C_1 \sim C_4$ のアルカノールアミン塩、(3) パーフルオロアジピン酸の 4 級アンモニウム塩、および(4) 硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ化水素酸から選ばれた少なくとも一種の無機酸のフッ素化アルキル 4 級アンモニウム塩、よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、かつ前記界面活性剤は、該界面活性剤を構成する酸と塩基の当量比が $1 : 1 \sim 1 : 3$ の比で形成されたものであることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項 2】 8 インチ以上の基板上にポジ型の化学増幅型フォトリソ膜を塗付形成する工程と、前記化学増幅型フォトリソ膜上に界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を形成する工程と、前記化学増幅型フォトリソ膜を塗付形成する工程および前記現像欠陥防止用組成物を形成する工程の少なくともいずれかの工程の後においてベークする工程と、前記化学増幅型フォトリソ膜を選択的に露光する工程と、前記化学増幅型フォトリソ膜を露光後ベークする工程と、前記化学増幅型フォトリソ膜の現像を行う工程を含み、現像処

理後の前記化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量を、現像欠陥防止用組成物を塗付しない場合に比べて更に100 Å～600 Å大きくするレジストパターンの形成方法に用いられる、界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物であって、該界面活性剤が、(1) C₄～C₁₅のパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩またはC₁～C₄のアルカノールアミン塩、(2) C₄～C₁₀のパーフルオロアルキルスルホン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩またはC₁～C₄のアルカノールアミン塩、(3) パーフルオロアジピン酸の4級アンモニウム塩、および(4) 硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ化水素酸から選ばれた少なくとも一種の無機酸のフッ素化アルキル4級アンモニウム塩、よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、かつ前記界面活性剤は、該界面活性剤を構成する酸と塩基の当量比が1:1～1:3の比で形成されたものであることを特徴とする現像欠陥防止用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポジ型の化学増幅型フォトレジストを用いて、良好な形状を有するレジストパターンを形成する方法およびこの方法に用いられる現像欠陥防止用組成物に関する。更に詳しくは、ポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜が形成された大口径基板を露光後現像してレジストパターンを形成する際に、大口径基板全域にわたり形状の良好なレジストパターンを形成することができるレジストパターンの形成方法およびこの方法に用いられる現像欠陥防止用組成物に関する。

【0002】

【背景技術】

半導体素子の製造においては、シリコンウェハーなどの基板上にフォトレジスト膜を形成し、これに活性光線を選択的に照射した後、現像処理を行い、基板上にレジストパターンを形成するリソグラフィ技術が応用されている。

【0003】

近年、LSIにおいてより高い集積度を得るために、リソグラフィプロセスにおける加工線幅の微細化が急速に進められている。この加工線幅の微細化を進

めるに際し、フォトリソグロフ、反射防止膜、露光方法、露光装置、現像剤、現像方法、現像装置等をはじめとして、リソグラフィのあらゆる工程、使用材料について様々な提案がなされている。例えば、特許第2643056号公報や、特開平7-181685号公報には、レジスト層上に低屈折率であるフッ素含有化合物を含む表面反射防止膜を設け、これによりレジスト表面からの反射光によるレジストパターン形成への悪影響を防止することが記載されている。レジスト層上に反射防止膜を設けると、レジスト膜厚対感度曲線の振幅の幅が小さくなり、レジスト層の膜厚がばらついた場合でも、感度ばらつきが小さくなり、ひいては寸法ばらつきが小さくなるという利点がある。また、表面反射防止膜を用いると入射光と反射光或いは反射光同士の干渉によるスタンディングウェーブを低減できる利点を有する。昨今では下地基板の平坦化を行い、前述のような、膜厚ばらつきによる寸法ばらつきを押さえるとか、マスクパターンをレジストの寸法ばらつきに応じて予め微調整するなど、表面反射防止膜を設けることなく所望の線幅のレジストパターンを形成する工夫もなされている。

【0004】

露光装置については、高微細化に有効な短波長光源を用いるプロセス、すなわちKrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)等の遠紫外線やさらにはX線、電子線を露光光源として用いる方法が提案され、一部実用化されつつある。

【0005】

一方では、半導体集積回路製造における歩留まり向上が極めて重要な問題として関心を集めている。歩留まりを決定する要因は数多くあるが、レジストによりパターンを形成する際のパターンの形成不良もその一因としてあげられる。このレジストパターンの形成不良の原因としては、レジスト中或いはレジスト表面に付着した塵に起因するもの、クリーンルーム中の浮遊化学種によるレジストの劣化、レジストなどの塗付不良、現像不良等があげられる。クリーンルーム中の浮遊化学種によるレジストの劣化の例としては、例えば、化学増幅型フォトリソグロフを用いるプロセスがあげられる。このプロセスでは、化学増幅型フォトリソグロフが、雰囲気中に存在する酸性物質、塩基性物質および水分の影響を敏感に受け

るため、露光から PEB（ポスト エクスポージャー バーク）までの放置時間が長くなったり、レジストとのインターミックスにより、ポジ型フォトリソレジストの場合にはレジストパターンの形状が T 字型形状（T-トップ）になったり、ネガ型フォトリソレジストの場合は丸みをおびた形状（ラウンドトップ）になったり、パターンの寸法変動が発生する問題がある。

【0006】

また、レジスト膜現像時の欠陥についても近年問題化しており、ラインアンドスペース系レジストにおけるスカム、コンタクトホール系レジストにおける開口不良等が挙げられる。コンタクトホールの開口不良の原因はいくつか考えられるが、中でも、現像後の残渣による開口不良が最も一般的である。これらのディフェクト(欠陥)の原因としては、現像液がレジスト膜面に接触する際、水を主成分とする現像液のレジスト膜面への接触が不十分で、露光部の現像液に対する溶解が十分に行われず、本来開口するはずの個所が開口不良になってしまうことがあげられる。また、現像液に対する難溶物が、現像後の水リンス時にレジスト表面に再付着することもある。

【0007】

更に、微細化するためにはレジストのコントラストを上げる必要がある。一般的に、コンタクトホール系レジストのコントラストを向上させるためには、例えばポジ型化学増幅型フォトリソレジストにおいては、主成分であるポリマーの親水性基の保護率を上げる手法が用いられる。しかし、保護率を上げると、膜面は疎水性になり易く、現像液の濡れ性も低下する。

【0008】

上記のような問題を解決するために種々の検討が行われている。例えば特開平 9-246166 号公報には、フォトリソレジスト表面をプラズマ処理して親水性に変化させ、これにより現像液に対するレジストの濡れ性を改善し、現像欠陥を低減する提案がなされている。しかしながら、この方法では、新たにプラズマ処理するための装置導入が必要となり、更にスループットの低下が問題となる。

【0009】

また、現像シーケンスを最適化することにより、現像欠陥を低減する試みも数

多く行われている。例えば、特公平4-51020号公報には、現像液にアセチレンアルコール系界面活性剤を添加し、ポジ型レジストへの現像液の濡れ性を向上させ、これにより現像欠陥のないパターンを形成することが記載されている。この方法によりある程度の効果を得ることができるものの、前述のような化学増幅型フォトレジストによる超微細加工においては、効果が十分とまではいえないのが現実である。また、特開昭61-179435号公報には、現像液の濡れ性の欠如に起因する現像欠陥を防止するために、現像液に界面活性剤を添加する方法、レジスト膜表面をプラズマ処理する方法とともに、現像液との濡れ性を向上させる表面コーティングを行ってもよいことが記載されている。

【0010】

化学増幅型フォトレジスト膜上に現像欠陥を低減させるための表面コーティングを行う場合、この現像欠陥を低減させるためにコーティングされた表面コーティング組成物が化学増幅型フォトレジストと相溶性であることにより、エッチングプロセスにおいて支障をきたしてしまうようなラウンドトップ形状やTトップ形状になってしまう恐れがある。例えば、特許第2643056号公報には、フォトレジスト膜上に形成される反射防止コーティング用組成物として、水溶性ポリマーバインダーと水溶性フルオロカーボン化合物（パーフルオロカルボン酸、パーフルオロスルホン酸の4級アンモニウム塩など）により構成されるものが開示されている。しかしながら、現像後の化学増幅型フォトレジストの膜厚減少量のコントロールについての言及は無く、フォトレジストとして化学増幅型フォトレジストを用いると、ポジ型フォトレジストの場合にはレジストパターンの形状がT字型形状（Tトップ）になったり、ネガ型フォトレジストの場合は丸みをおびた形状（ラウンドトップ）になる傾向があり、パターンの寸法変動が発生する問題がある。

【0011】

更に、昨今のシリコンウエハーなどの基板の大口径化により発生する膜厚均一性、現像均一性の問題が、更に微細化を難しくすると言われている。例えば、従来シリコンウエハー上のレジスト膜の現像にはパドル現像法が広く採用されている。パドル現像では、基板上のレジスト膜上に現像液が滴下され、基板をスピ

させることによりレジスト膜全域に現像液の薄膜が形成され現像が行われる。しかし、この時ウエハーの中心部と周縁部では現実には周速に差が生じ、これにより膜面の速度に差が生じ、ウエハー中心部と周縁部における現像条件に差が生じる。このとき、特にレジストとして化学増幅型フォトレジストを用い、8インチ以上のような大口径基板を処理する際には、従来の6インチ以下の基板上のレジスト膜の処理の際にはあまりみられない周縁部の現像欠陥の発生が起こる場合がある。

【0012】

したがって、半導体集積回路製造等における歩留まり向上のためには、シリコンウエハーなどの基板の大口径化に伴う基板周縁部の化学増幅型フォトレジストの現像欠陥を含め現像時の現像欠陥の低減を図るとともに、レジストパターンの微細化に対応するべく、現像後T-トップ或いはラウンドトップなどの形状不良のパターンが形成されないレジストパターンの形成方法が強く要望されている。

【0013】

このような現像欠陥を低減する方法として、特開2002-6514号公報には、化学増幅型フォトレジスト膜上にフッ素系界面活性剤を含有する現像欠陥低減用組成物を塗布し、露光、現像後の化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量を、この現像欠陥低減用組成物を塗布しない場合に比べて更に $10\text{ \AA} \sim 500\text{ \AA}$ 大きくし、これにより現像欠陥のないパターンを形成できることが記載されている。この公報には、ポジ型の化学増幅型フォトレジストの現像欠陥低減用組成物に含有される界面活性剤として、有機酸と塩基との組成比を酸過剰として界面活性剤を形成し、界面活性剤中に少なくとも酸が残存するものを用いることが開示されているが、この現像欠陥低減用組成物によっては現像後のフォトレジストの膜減量を大きくすることが難しく、膜減量を大きくしないとT-トップなどの解消が難しいような場合には、形状の良好なパターンの形成に限界があるとともに、膜減量の定量的なコントロールを行うことができることの言及もないことから、矩形状の良好なパターンとするための最適の膜減量に対応した現像欠陥低減用組成物を得ることが難しいという問題がある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような状況に鑑み、現像欠陥防止用組成物を用いて、8インチ以上の大口径基板における現像時の特にポジ型の化学増幅型フォトレジストにおける現像欠陥を低減させ、また処理雰囲気の影響および表面コーティングとレジストとのインターミックスなどにより引き起こされる、エッチング工程に不都合なT-トップなどのパターン形状の劣化を起さないレジストパターンを形成する方法において、従来の方法に比べ、現像後の膜減量をより大きくすることができるとともに、膜減量のコントロールを行うことができる現像欠陥防止用組成物を用いることにより、大口径基板における現像欠陥の発生および現像後のパターン形状を最適膜減量で改善することができ、また最適膜減量への対応も容易である。レジストパターンの形成方法、およびこの方法において用いられる現像欠陥防止用組成物を提供することを目的とするものである。

【0015】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、研究、検討を行った結果、基板上に形成されたポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜上に特定のフッ素系界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を塗布し、表面を親水化した後、露光、現像してレジストパターンを得るパターン形成方法において、現像欠陥防止用組成物に含有される界面活性剤を形成する際に、界面活性剤を構成する酸と塩基の量を酸に比べ塩基の当量を過剰とすれば、ポジ型フォトレジストの現像後のレジストの膜減量を増大化することができ、かつこのときの塩基の使用量の増減により現像後のフォトレジストの膜減量のコントロールを行うことができることを見出し、本発明に至ったものである。

【0016】

すなわち本発明は、8インチ以上の基板上にポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜上に界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を塗布する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程および前記現像欠陥防止用組成物を塗布する工程の少なくともいずれかの工程の後においてベークする工程と、前記化学増幅型フォトレ

ジスト膜を選択的に露光する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を露光後ベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜の現像を行う工程を含み、現像処理後の前記化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量を、現像欠陥防止用組成物を塗付しない場合に比べて更に100 Å～600 Å大きくするレジストパターンの形成方法であって、前記界面活性剤が、(1) C₄～C₁₅のパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩またはC₁～C₄のアルカノールアミン塩、(2) C₄～C₁₀のパーフルオロアルキルスルホン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩またはC₁～C₄のアルカノールアミン塩、(3) パーフルオロアジピン酸の4級アンモニウム塩、および(4) 硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ化水素酸から選ばれた少なくとも一種の無機酸のフッ素化アルキル4級アンモニウム塩、よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、かつ前記界面活性剤は、該界面活性剤を構成する酸と塩基の当量比が1:1～1:3の比で形成されたものであることを特徴とするレジストパターンの形成方法である。

【0017】

また、本発明は、8インチ以上の基板上にポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜上に界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を形成する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を塗付形成する工程および前記現像欠陥防止用組成物を形成する工程の少なくともいずれかの工程の後においてベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を選択的に露光する工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜を露光後ベークする工程と、前記化学増幅型フォトレジスト膜の現像を行う工程を含み、現像処理後の前記化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量を、現像欠陥防止用組成物を塗付しない場合に比べて更に100 Å～600 Å大きくするレジストパターンの形成方法に用いられる、界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物であって、前記界面活性剤が、(1) C₄～C₁₅のパーフルオロアルキルカルボン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩またはC₁～C₄のアルカノールアミン塩、(2) C₄～C₁₀のパーフルオロアルキルスルホン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩またはC₁～C₄のアルカノールアミン塩、

(3) パーフルオロアジピン酸の4級アンモニウム塩、および(4) 硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ化水素酸から選ばれた少なくとも一種の無機酸のフッ素化アルキル4級アンモニウム塩、よりなる群から選ばれた少なくとも一種を含み、かつ前記界面活性剤は、該界面活性剤を構成する酸と塩基の当量比が1:1~1:3の比で形成されたものであることを特徴とする現像欠陥防止用組成物である。

【0018】

以下、本発明を更に詳細に述べる。

本発明のレジストパターン形成方法においては、現像処理後の前記ポジ型化学増幅型フォトレジストの膜厚の減少量が、現像欠陥防止用組成物を該化学増幅型フォトレジスト膜上に塗付しない場合に比べて、更に100 Å~600 Å大きくされる。フォトレジスト膜の現像処理後の膜減量をこのように大きな量とするため、本発明においては現像欠陥防止用組成物に含有される上記(1)~(4)に記載の界面活性剤を形成する際に酸の当量数に対し塩基の当量数が過剰とされる。

【0019】

これら本発明の現像欠陥防止用組成物に含有される前記界面活性剤(1)~(3)を形成する際に用いられる有機酸は、官能性フルオロカーボン化合物、特に、パーフルオロアルキルカルボン酸、例えばC₄~C₁₅のパーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、例えばC₄~C₁₀のパーフルオロアルキルスルホン酸、およびパーフルオロアジピン酸が好ましいものとして挙げられる。また塩基としては、アンモニア、アミン、および、水酸化アルキル第4級アンモニウム、特にアンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、およびC₁~C₄のアルカノールアミンが好ましいものとして挙げられる。これら有機酸とアミン、水酸化アルキル第4級アンモニウムあるいはアンモニアなどの塩基は水溶液中で混合され、有機酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、例えばテトラメチルアンモニウム塩、またはアミン塩、例えばC₁~C₄のアルカノールアミン塩とされる。また、上記界面活性剤(4)については、例えば酸として硫酸、塩酸、硝酸、ヨウ化水素酸等の無機酸が用いられ、一方塩基としてフッ素化アルキル4級アンモニウム水酸化物等が用いられて形成される。

【0020】

本発明においては、これら界面活性剤は該当する酸と塩基の所定量を水に溶解することにより形成される。このとき、形成される界面活性剤の量は、水溶液中 0.1 重量%～25 重量%、更に好ましくは 2～4 重量%水溶液とされて現像欠陥防止用組成物として用いられるか、この水溶液に更に必要に応じ添加剤が溶解されて現像欠陥防止用組成物として用いられる。なお、前記界面活性剤含有水溶液は、まず前記界面活性剤を高濃度で含む水溶液を形成し、必要に応じ添加剤などを含む水溶液にこの高濃度界面活性剤水溶液を加えることにより、あるいは逆に高濃度界面活性剤水溶液を必要に応じ添加剤などが溶解された水溶液により希釈することにより濃度が調整されて製造されてもよい。

【0021】

このとき、使用する化学増幅型フォトレジストあるいはプロセス条件を加味して、上記酸とアミン、水酸化第4級アンモニウム、アンモニアなどの塩基の混合割合を適宜調整し、組成物の塩基度などを調製して、膜減量を最適化することができる。すなわち、本発明においては、界面活性剤を形成する際に酸の当量に対し塩基の当量が過剰になるように混合量が調整されるが、その際用いる塩基の量を増大させることにより、現像処理後のフォトレジストの膜減量が増大される。したがって、使用される化学増幅型フォトレジスト、あるいはプロセス条件に応じ、これら酸とアミン、水酸化第4級アンモニウム、アンモニアなどの塩基の混合割合を適宜調整することによって、レジストの現像時の膜減量が調整され、最適の結果を得ることができる。ポジ型の化学増幅型フォトレジストに適用される現像欠陥防止用組成物においては、酸：塩基（例えばアミン）の比は、当量比で、通常 1：1～1：3、好ましくは 1：1～1：2 である。

【0022】

本発明の現像欠陥防止用組成物には、必要に応じて性能を損なわない範囲で水溶性樹脂および各種添加剤を配合することができる。

本発明の現像欠陥防止用組成物に用いられる水溶性樹脂としては、例えば、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（アクリル酸）、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（ α -トリフルオロメチルアクリル酸）、ポリ（ビニルメチルエーテル- γ -ブチロラクトン）、ポリ（エチレングリコール- γ -ブチロラクトン）、

ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-酢酸ビニル)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-ビニルアルコール)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-アクリル酸)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-アクリル酸メチル)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-メタクリル酸)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-メタクリル酸メチル)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-マレイン酸)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-マレイン酸ジメチル)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-無水マレイン酸)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-イタコン酸)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-イタコン酸メチル)、ポリ (N-ビニルピロリドン-コ-無水イタコン酸)、フッ素化ポリエーテルなどがあげられ、ポリ (アクリル酸)、ポリ (ビニルピロリドン)、フッ素化ポリエーテルなどが特に好ましいものである。

【0023】

また、本発明の現像欠陥防止用組成物に用いられる添加剤としては、例えば、塗付特性の向上等を目的として添加される非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤があげられる。非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなど、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシ脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アセチレングリコール誘導体などが、またアニオン系界面活性剤としては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸のアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸のアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸のアンモニウム塩または有機アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸のアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキル硫酸のアンモニウム塩または有機アミン塩などが、両性界面活性剤としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリル酸アミドプロピルヒドロキシスルホンベタインなどがあげられる。

【0024】

さらに、本発明の現像欠陥防止用組成物に用いられる水としては、蒸留、イオ

ン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により、有機不純物、金属イオン等が除去されたものが好ましく用いられる。

【0025】

なお塗布性の向上を目的として、水に可溶な有機溶媒を水とともに用いることも可能である。水に可溶な有機溶媒としては、水に対して0.1重量%以上溶解する溶媒であれば特に制限はなく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート等の極性溶媒が挙げられる。これら具体例は単に有機溶媒の例として挙げたにすぎないので、本発明で使用する有機溶媒がこれらの溶媒に限られるものではない。

【0026】

また、本発明においては、膜減量の最適化は、現像欠陥防止用組成物による最適化の外に、これとともにレジストおよび現像欠陥防止用組成物のベーク温度、ベーク時間などの調整によってもよい。レジストのプリベーク温度は、その組成によって一般的に2系統がある。すなわち、一つは高エネルギーを必要とし、一般的に100～150℃程度の温度でベークする必要があるもの、これに対し前述のものに比べそれほどエネルギーが必要でない、100℃以下でベークするものがある。また、現像欠陥防止用組成物のプリベーク温度は、一般的には溶剤を乾燥するのに十分な温度である60～100℃である。さらに、レジストの露光後ベークは、一般的には100～150℃程度である。例えば、現像後T-トップが出てしまう場合、レジストおよび現像欠陥防止用組成物のベーク温度の組み合わせとして、レジストのプリベーク温度を低めに、現像欠陥防止用組成物のプリベーク温度を100℃以上の高めにすることで実現できる場合がある。また、露光後必要に応じて、現像欠陥防止用組成物を剥離或いは溶解除去することによって、エッチングに不都合を来たす程の膜減りを低減することができる。

【0027】

本発明における現像欠陥防止用組成物の膜厚は、該現像欠陥防止用組成物を適

用しない場合に比べて膜減りが大きくなるように化学的作用が充分である膜厚であればよく、好ましくは80～10,000 Å、更に好ましくは330～990 Åである。また、現像欠陥防止用組成物の塗布は、スピンコートなど従来知られた任意の塗布方法により塗布することができる。

【0028】

また、本発明においてレジストとして用いられるポジ型の化学増幅型フォトレジストは、公知のポジ型化学増幅型フォトレジストであればいずれのものでもよい。ポジ型の化学増幅型フォトレジストとしては、例えばポリヒドロキシスチレンを α -ブトキシカルボニル基で保護したポリマーと光酸発生剤との組み合わせからなるもの(H. Ito, C. G. Willson: Polym. Eng. Sci., 23, 1012 (1983) 参照)をはじめとして多数のものが知られている。また、その膜厚は現像後得られたレジストパターンが、エッチング工程でのエッチングに好適に対応できるものであればよく、一般的には0.3～1.0 μ m程度である。

【0029】

本発明のレジストパターン形成方法は、8インチ以上の基板上にパターンを形成する際に好適に適用される。基板としてはシリコン基板が一般的であるが、シリコン上に金属膜や酸化珪素、窒化珪素、酸窒化珪素などの酸化膜、窒化膜などの膜を有するものであってもよいことは勿論であるし、また基板材料もシリコンに限られるものでなく、従来LSIなどIC製造の際用いられている基板材料のいずれであってもよい。

【0030】

また、ポジ型化学増幅型フォトレジストの塗布、ポジ型化学増幅型フォトレジスト膜および現像欠陥防止用組成物膜のベーク、露光方法、現像剤、現像方法などは従来ポジ型の化学増幅型フォトレジストを用いてレジストパターンを形成する際に用いることが知られたものあるいは条件であればいずれのものであってもよい。さらに、露光工程で用いられる露光光源も、紫外線、遠紫外線、X線、電子線など任意のものでよい。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、これらの説明によって本発明が何等限定されるものではないことは勿論である。

【0032】

実施例 1

水溶性ポリマーとして重量平均分子量がポリスチレン換算で 3,000 のポリ
アクリル酸 1.3 重量部、有機酸としてパーフルオロオクチル酸 ($C_7F_{15}CO$
 OH) 2.0 重量部、塩基として水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH)
0.46 重量部 (有機酸と塩基の当量 (モル) 比は 1 : 1.04) を混ぜ合わせ
、これに純水を加えて全量を 100 重量部とし、室温で均一に溶解させた後、0
・1 μm のフィルターを通して濾過して現像欠陥防止用組成物を得た。

【0033】

アセタール系のポリマーからなるクラリアントジャパン社製ポジ型フォトレジ
スト (AZ DX3301P (「AZ」は登録商標)) を、東京エレクトロン社
製スピンコーター (Mark 8) にて 8 インチシリコンウェハーに塗布し、90
℃、90 秒間ホットプレートにてプリベークを行い、シリコンウェハー上に 48
0 nm のレジスト膜を形成した。膜厚は、プロメトリック社製膜厚測定装置 (S
M300) を用いて測定した。次いで、上記現像欠陥防止用組成物を上記と同じ
スピンコーターを用いてフォトレジスト膜上に塗布し、90℃、60 秒間ホット
プレートにてプリベークを行い、フォトレジスト膜上に 450 Å の現像欠陥防止
膜を形成した。次にキャノン社製 KrF 縮小投影露光装置 (FPA 3000-
EX5) を用い露光を行い、次いで、ホットプレートにて 110℃、60 秒間、
PEB を行った。これをクラリアント社製アルカリ現像液 (AZ 300MIF
デベロッパー (「AZ」は登録商標)、2.38 重量% 水酸化テトラメチルアン
モニウム水溶液) で 23℃ の条件下に 1 分間パドル現像し、1 : 1 線幅比のライ
ン/スペース形状のレジストパターンを得た。また現像後のレジストの膜厚を上
記と同じ膜厚測定装置を用いて測定した。現像前のレジストの膜厚と現像後のレ
ジストの膜厚を差し引いた値を膜減量とした。また、形成されたレジストの断面
パターン形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。レジストの断面パ
ターン形状の観察結果と膜減量を表 1 に示す。

【0034】

実施例 2～5

塩基の当量（モル）比を表 1 のようにすること以外は実施例 1 と同様にして、表 1 の結果を得た。

【0035】

【表 1】

	現像前膜厚 (Å)	現像後膜厚 (Å)	膜減量 (Å)	有機酸	塩基	パターン形状
実施例 1	4819	4589	230	1	1.04	ほぼ矩形
実施例 2	4789	4460	329	1	1.25	矩形
実施例 3	4796	4395	401	1	1.38	矩形
実施例 4	4837	4379	458	1	1.52	ほぼ矩形
実施例 5	4809	4299	510	1	2.00	ほぼ矩形

【0036】

比較例 1

上記実施例 1 と同様にして、ポジ型化学増幅型フォトリソを塗布したシリコンウェハーを準備し、現像欠陥防止用組成物を塗布しないこと以外は実施例 1 と同様にして、露光・PEB・現像を行い、実施例 1 と同様にしてレジストの断面パターン形状の観察と膜減量を測定した。結果を表 2 に示す。

【0037】

【表 2】

	現像前膜厚 (Å)	現像後膜厚 (Å)	膜減量 (Å)	パターン形状
比較例 1	4801	4698	103	T-top

【0038】

比較例 2

上記実施例 1 で用いた組成にパーフルオロオクチル酸 ($C_7F_{15}COOH$) を加え、酸と塩基のモル比を 1 : 0.9 と酸過剰となるように混ぜ合わせ、純水を加え、室温で均一に溶解させた後、 $0.1\ \mu m$ のフィルターを通して濾過し、実施例 1 とほぼ同濃度の界面活性剤を含有する現像欠陥防止用組成物を得た。この現像欠陥防止用組成物を用いること以外は実施例 1 と同様にし、表 3 の結果を得た。

【0039】**比較例 3**

パーフルオロオクチル酸と塩基のモル比を 1 : 0.95 にすること以外は、比較例 1 と同様にし、表 3 の結果を得た。

【0040】**【表 3】**

	現像前膜厚 (Å)	現像後膜厚 (Å)	膜減量 (Å)	酸	塩基	パターン形状
比較例 2	4820	4649	171	1	0.90	T-top
比較例 3	4805	4624	181	1	0.95	T-top

【0041】

上記表 1 および表 2 から明らかなように、塩基を加えるほど膜減量が増加し、酸を加えると膜減量が減少していることが確認される。そして、これら塩基を加える割合を特定の範囲とすれば、形成されるレジストパターンの形状を大きく改善することができる。

【0042】**【発明の効果】**

以上詳述したように、本発明の現像欠陥防止用組成物を用いることにより、レジストとのインターミックスなどにより引き起こされる、例えば化学増幅型ポジ型レジストにおける T-トップパターン形状を解消し、また、基板の口径が 8 インチ以上の大口径においても現像欠陥の無い優れた形状のレジストパターンを形

成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 8インチ以上の大口径基板におけるポジ型の化学増幅型フォトレジスト膜現像時のレジスト現像欠陥を低減するとともに、T-トップ形状などのない良好な形状のレジストパターンを形成する。

【解決手段】 8インチ以上の大口径基板上に形成されたポジ型化学増幅型フォトレジスト膜上に、酸と塩基の当量比が1:1～1:3として形成された(1) $C_4 \sim C_{15}$ のパーフルオロアルキルカルボン酸、 $C_4 \sim C_{10}$ のパーフルオロアルキルスルホン酸あるいはパーフルオロアジピン酸のアンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩または $C_1 \sim C_4$ のアルカノールアミン塩、または(2) 無機酸のフッ素化アルキル4級アンモニウム塩を含む現像欠陥防止用組成物を塗布し、露光後、露光後ベークし、現像する。これにより、現像欠陥防止用組成物を塗布しない場合に比べ現像処理後のフォトレジストの膜厚の減少量が、更に100 Å～600 Å大きくされる。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-181127
受付番号	50200906076
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年 6月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 6月21日

次頁無

特願 2002-181127

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[397040605]

1. 変更年月日 1997年 7月11日
[変更理由] 新規登録
住 所 兵庫県神戸市中央区港島中町六丁目1番地 神戸商工会議所ビル
氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社
2. 変更年月日 1998年 5月 7日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート
センターオフィス9階
氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.